

62  
DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
17. DEZEMBER 1932

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr 566 514

KLASSE 12o GRUPPE 5

I 42448 IVa/12 o<sup>8</sup>

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 8. Dezember 1932

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.\*)

Verfahren zur Herstellung von neutralen Phosphorsäureestern

Zusatz zum Patent 564 321

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. November 1928 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 23. November 1928.

In dem Hauptpatent 564 321 ist ein Verfahren zur Herstellung neutraler Phosphorsäureester beschrieben, bei dem man Phosphoroxychlorid bei niedrigen Temperaturen mit einem Überschuß an primären aliphatischen Alkoholen mischt und alsdann die Mischung, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, auf so mäßige Temperaturen erwärmt, daß die während der Reaktion entstehende Salzsäure nicht oder nur teilweise entweicht.

Es wurde nun gefunden, daß man nach diesem Verfahren auch gemischt aliphatisch-aromatische, aliphatisch-cycloaliphatische oder aromatisch-cycloaliphatische Phosphorsäureester herstellen kann, wenn man auf Phosphoroxychlorid primäre aliphatische bzw. cycloaliphatische Alkohole in einer für die völlige Veresterung unzureichenden Menge einwirken läßt und danach das Reaktionsprodukt mit cycloaliphatischen bzw. aliphatisch-aromatischen primären Alkoholen oder Phenolen in der angegebenen Weise weiterbehandelt oder indem man das Phosphoroxychlorid mit den genannten Alkoholen bzw. Phenolen in umgekehrter Reihenfolge behandelt.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht zweckmäßig in der in der Haupterfindung angegebenen Weise. Man mischt das Phosphoroxychlorid mit den entsprechenden Alkoholen oder Phenolen bei Temperaturen wenig oberhalb 0° oder auch solchen unterhalb 0° und erwärmt die Mischung eine Zeitlang je nach der Art des angewandten Phenols auf etwa 30 bis 60°. Die Erwärmung kann unter gewöhnlichem Druck oder unter Anwendung von vermindertem Druck erfolgen. Beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck entweicht praktisch keine Salzsäure, während beim Erwärmen unter Anwendung von vermindertem Druck eine teilweise Entfernung der Salzsäure erfolgt.

Die Einwirkung der zweiten Komponente auf die so entstandenen Alkyl- oder Arylphosphorsäurechloride erfolgt etwa in gleicher Weise. Auch hierbei läßt man den Alkohol bei niedriger Temperatur im Überschuß auf das Mono- bzw. Dialkylphosphorsäuredi- bzw. -monochlorid einwirken und erwärmt unter etwa den gleichen Bedingungen, wie es bei der ersten Einwirkung von Alkohol u. dgl. auf Phosphoroxychlorid geschieht.

\*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Fritz Nicolai in Ludwigshafen a. Rh.,

Dr. Curt Schönburg und Dr. Gerhard von der Bruck in Bitterfeld.

BEST AVAILABLE COPY

Dabei ist es gleichgültig, ob man bei der Herstellung von gemischten Phosphorsäureestern erst die aliphatischen und dann die cycloaliphatischen oder aromatischen Alkohole oder Phenole einwirken läßt, oder indem man umgekehrt Aryl- oder Cycloalkylphosphorsäurechloride mit aliphatischen Alkoholen behandelt. Man kann unmittelbar von Mono- bzw. Dialkyl- oder -arylphosphorsäurechloriden ausgehen und dann weitere Alkohole oder Phenole einwirken lassen. Jedoch ist eine Isolierung des Mono- oder Dialkyl- bzw. Diarylphosphorsäurechlorides meist nicht erforderlich.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt allgemein in der Weise, daß man aus dem Reaktionsgemisch durch Auswaschen mit Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von alkalischen Mitteln, die Salzsäure und gegebenenfalls noch vorhandene Mono- oder Dialkyl- oder -diarylphosphorsäureester entfernt und den erhaltenen Rückstand der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterwirft.

#### Beispiel 1

211 Gewichtsteile Monophenylphosphorsäuredichlorid, das durch Einlaufenlassen von 153 Gewichtsteilen Phosphoroxychlorid zu 94 Gewichtsteilen Phenolen gewonnen werden kann, werden unter Rühren bei 0° bis +5° zu 400 Gewichtsteilen Butylalkohol gegeben. Darauf wird das Reaktionsgemisch innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 40° erwärmt und noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang unter Rühren bei dieser Temperatur belassen. Das Produkt wird dann bei gewöhnlicher Temperatur mit einer zur Entfernung der Salzsäure und der in geringer Menge entstandenen sauren Ester hinreichenden Menge verdünnter Sodalösung gewaschen. Darauf wird im Vakuum der überschüssige Butylalkohol und anschließend bei erhöhter Temperatur der neutrale Phosphorsäureester abdestilliert. Der so in einer Ausbeute von über 90% gewonnene Monophenyläbutylphosphorsäureester ist eine wasserhelle Flüssigkeit,  $K_{p15}$  183 bis 185°.

#### Beispiel 2

100 Gewichtsteile Phenylphosphorsäuredichlorid werden innerhalb 30 Minuten in

250 Gewichtsteile Cyclohexanol eingetragen, worauf man das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang auf 70 bis 80° erwärmt. Danach wird das überschüssige Cyclohexanol im Vakuum abdestilliert, der Esterrückstand in Äther aufgenommen und mit Sodalösung gewaschen. Aus der Ätherlösung erhält man das Phenyl-dicyclohexylphosphat als ölarartige Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung destillierbar ist.

#### Beispiel 3

In 44 Gewichtsteile Benzylalkohol, der auf 90° erhitzt ist, werden innerhalb 15 Minuten 26,8 Gewichtsteile Diphenylphosphorsäurechlorid, das durch Behandlung von Phosphoroxychlorid mit Phenol hergestellt wurde, eingetragen. Nach zweistündigem Erhitzen auf 130 bis 135° wird der Benzylalkoholüberschuß im Vakuum abdestilliert und der Esterrückstand wie in Beispiel 4 aufgearbeitet. Der erhaltene Ester, bestehend aus Diphenylbenzylphosphat, ist nicht destillierbar.

#### Beispiel 4

Eine Mischung von 60 Gewichtsteilen Phenylpropylalkohol und 22,4 Gewichtsteilen Kresylphosphorsäuredichlorid, das durch Behandlung von Phosphoroxychlorid mit Kresol hergestellt wurde, wird unter Anwendung von vermindertem Druck innerhalb 60 Minuten von 35 auf 80° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird wie in Beispiel 4 aufgearbeitet. Das so erhaltene m-Kresyldiphenylpropylphosphat stellt eine nicht destillierbare ölige Flüssigkeit dar. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie.

#### PATENTANSPRUCH:

Weiterbildung des Verfahrens des Patents 564 321, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Phosphoroxychlorid primäre aliphatische bzw. cycloaliphatische Alkohole in einer für die völlige Veresterung unzureichenden Menge einwirken läßt und hierauf das Reaktionsprodukt mit cycloaliphatischen bzw. aliphatisch-aromatischen primären Alkoholen oder Phenolen in der angegebenen Weise behandelt oder indem man das Phosphoroxychlorid mit den genannten Alkoholen bzw. Phenolen in umgekehrter Reihenfolge behandelt.